

# **CALIDAD DE LAS ROCAS ZEOLITIZADAS DE CABO DE GATA COMO AGREGADOS ACTIVOS EN CEMENTOS PUZOLÁNICOS RESISTENTES A LOS SULFATOS Y AL AGUA DE MAR**

**Jorge L. Costafreda Mustelier<sup>(1)</sup> y Benjamín Calvo Pérez<sup>(2)</sup>**

*<sup>(1)</sup> Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Calle de Ríos Rosas, 21 28003. Madrid, España, E-mail: [costafreda@yahoo.es](mailto:costafreda@yahoo.es)*

*<sup>(2)</sup> Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Calle de Ríos Rosas, 21 28003. Madrid, España, E-mail: [benjamin\\_calvo@yahoo.es](mailto:benjamin_calvo@yahoo.es)*

## **RESUMEN**

Las puzolanas naturales son productos que deben cumplir una serie de requisitos necesarios para su uso racional y eficaz en la fabricación del clínker de cementos puzolánicos. Muchos autores han trabajado durante años en la investigación de materiales puzolánicos poligénicos capaces de aportar calidad química a cementos, morteros y estructuras en medios naturales altamente agresivos, logrando resultados alentadores en este sentido, al tiempo que han mejorado frecuentemente las propiedades del cemento pórtland con adiciones.

En el presente trabajo, se han empleado muestras de zeolitas y tobas dacíticas zeolitizadas de Cabo de Gata, Almería España, para evaluar, mediante estudios de calidad del cemento de referencia, la composición química y el índice de actividad resistente del mortero compactado, la posibilidad de empleo de estos materiales en la fabricación de cemento pórtland con adiciones (tipo II/A-P y II/B-P-clase de resistencia 42,5 R/SR/ resistentes a los sulfatos, en los cementos con adiciones (puzolánicos) tipos IV/A y IV-B resistentes a los sulfatos, así como en los cementos compuestos resistentes a los sulfatos del tipo V/A.

Los resultados obtenidos demuestran que estos materiales de origen volcánico tienen gran capacidad de reacción con el  $\text{Ca(OH)}_2$  y de fijación del  $\text{CaO}$  disueltos en una solución altamente alcalina, aportando una respuesta química favorable, y reafirmando su aptitud como materiales puzolánicos naturales activos. Por otra parte, las probetas de mortero endurecidas han reflejado resistencias mecánicas en un rango entre 47,1-51,4 MPa, mientras que su índice de actividad resistente (IAR) es de 84,3-97,2 % a la edad de 28 días.

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo pretende determinar las propiedades que deben cumplir los materiales puzolánicos procedentes del yacimiento San José-Los Escullos, empleados en esta investigación con vistas a valorar su aptitud como agregados idóneos para el cemento pòrtland con adiciones y pòrtland puzolánico, ambos resistentes a los sulfatos y al agua de mar. Se estudian también las propiedades del cemento referenciado de acuerdo a las especificaciones que las normas españolas definen en forma de una serie de prescripciones técnicas físicas y químicas. En los párrafos siguientes se analizan por separado cada una de estas exigencias.

Para este trabajo se han seleccionado 3 muestras para ser ensayadas, las cuales son: SJ-7, SJ-13 y SJ-20; las caracterizaciones químicas y mineralógicas de estas puzolanas han sido publicadas por los autores en diversos trabajos anteriores, por lo que no serán aludidas en la presente disertación.

## EXIGENCIAS PARA LOS CEMENTOS RESISTENTES A LOS SULFATOS (SR) Y AL AGUA DE MAR (MR)

Estos cementos, para ser correctamente evaluados, deben poseer un clínker cuyo contenido de aluminato tricálcico  $C_3A$  sea menor o igual a 5 %, ya que el ataque de los sulfatos está directamente relacionado con el contenido de este compuesto en el cemento. Por otro lado, el resultado de la suma de los contenidos de  $C_3A$  y de ferritoaluminato-tetracálcico ( $C_3A + C_4AF$ ) debe ser menor o igual que el 22 %.

El medio ambiente puede tener concentraciones agresivas de sulfatos en suelos y en las aguas en contacto con los morteros y estructuras construidas en dichos medios. Los sulfatos sólo pueden entrar a estas estructuras endurecidas disueltos en agua, lo cual ocurre con mayor o menor dificultad dependiendo de la permeabilidad del mortero. También es posible que los sulfatos se incorporen a través de agregados contaminados. La fuerza del ataque dependerá de la cantidad de sulfatos que exista en el medio ambiente. En la tabla 1 se clasifica el grado de agresividad de un medio en función del contenido de sulfatos que contenga.

Tabla Nº 1: niveles de agresividad del medio ambiente en función del contenido de sulfatos.

Grado de ataque	En agua: sulfatos solubles (mg/l)	En suelos: sulfatos solubles (% de masa)
Moderado	150 a 1,500	0,10 a 0,20
Fuerte	1,500 a 10,000	0,20 a 2,00
Muy fuerte	Mayor de 10,000	Mayor de 2,00

Fuente: Proyecto de actualización del CIRSOC 201.

Los cementos pòrtland con adiciones resistentes a los sulfatos (tipo II), contienen escorias de horno alto (S), humo de sílice (D), puzolana natural (P) y cenizas volantes (V). Para todas estas variedades, los contenidos de  $C_3A$  deben ser siempre menor o igual que el 5%, y la relación  $C_3A + C_4AF$  menor o igual que 22 %.

Por último, existen los cementos con adiciones resistentes a los sulfatos tipo III (compuesto por escoria de horno alto, tipo IV (cementos puzolánicos, que son una combinación de mezcla poligénica de humo de sílice, puzolana natural y ceniza volante) y tipo V (que reciben la denominación de cementos compuestos y en su composición se encuentra escoria de alto horno, puzolana natural y ceniza volante).

Para los cementos incluidos en los tipos II, IV y V los contenidos de  $C_3A$  y  $C_3A + C_4AF$  oscilan entre los siguientes porcentajes:

Cemento tipo I:  $C_3A \leq 8$ ;  $C_3A + C_4AF \leq 25\%$

Cemento tipo IV:  $C_3A \leq 6$ ;  $C_3A + C_4AF \leq 22\%$

Cemento tipo V:  $C_3A \leq 8$ ;  $C_3A + C_4AF \leq 25\%$

Los cementos comunes resistentes a los sulfatos (SR) (norma UNE 80303-1) se consideran también resistentes al agua de mar (MR).

## RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CEMENTO EMPLEADO

El cemento empleado en este ensayo, de acuerdo con las normas españolas UNE 80303-1 y UNE 80303-2, es el CEM I 42,5 R/SR.

Del estudio de la composición química del cemento de referencia empleado en este trabajo se han obtenido los siguientes resultados:

- Contenido de silicato tricálcico ( $C_3S$ ): 64%
- Contenido de silicato bicálcico ( $C_2S$ ): 10,4%
- Contenido en aluminato tricálcico ( $C_3A$ ): 0,0%
- Contenido de ferrito aluminato tetracálcico ( $C_4AF_2$ ): 18,4%

Analizando los cuatro valores obtenidos arriba aplicamos la siguiente relación:

$$(C_3A + C_4AF) \leq 22;$$

Donde:

el 22% es el límite máximo en contenido de estos compuestos que puede tolerar el clinker.

Si sustituimos como:

$$(0,0 + 18,4) = 18,4 \%,$$

es evidente que el cemento empleado cumple satisfactoriamente con las exigencias de las normas españolas UNE 80303-1, UNE 80303-2 y UNE 80305:2001, dado que la sumatoria total de la expresión planteada anteriormente no alcanza el límite máximo normado. Se hace referencia al contenido nulo en aluminato tricálcico, lo cual indica que este cemento es un material apto para los fines que se plantea el presente trabajo.

Se ha considerado útil mencionar otras características físicas y químicas de este cemento en las presentes líneas, que, aunque no representan restricción alguna para aportar idoneidad, pueden abundar en el conocimiento de este conglomerante. En la relación siguiente se ofrecen los detalles concernientes a lo que acabamos de referirnos:

- Contenido de SiO<sub>2</sub> total: 21,0%
- Contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 6,1 %
- Contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3,8%
- Contenido en CaO total: 64%
- Contenido en MgO: 2,6%
- Residuo insoluble en HCl y KOH: 2,4%
- Contenido de CO<sub>2</sub>: 0,9%
- Contenido en Sulfatos: 2,5%
- Humedad: 0,15%
- Pérdida por calcinación: 1,0%

Se ha calculado el índice de hidraulicidad de este cemento, el cual es un valor que se obtiene de la relación entre los componentes ácidos y básicos del cemento. En la línea siguiente se muestra dicha relación:

$$I = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}$$

Donde:

*I* es el índice de hidraulicidad.

Si este valor varía entre  $\geq 0,65 - \leq 1,20$  se trata de un cemento de fraguado rápido (es decir, un cemento que fragua en un tiempo menor a 1 hora); en cambio, si este valor se ubica entre  $\leq 0,50 - \leq 0,65$  se refiere, entonces, a un cemento de fraguado lento, el cual se prolongará en más de 8 horas.

Al sustituir en la relación anterior los valores reales obtenidos por análisis químico se tiene que:

$$I = \frac{20,0 + 3,8 + 6,1 + 2,5}{64,0 + 2,6 + 1,30 + 0,083}$$

Y finalmente:

$$I = 0,48$$

Se concluye que el cemento de referencia empleado es de fraguado lento, lo cual también está corroborado por la ausencia de aluminato tricálcico en el clínker.

## MATERIALES PUZOLÁNICOS DE ADICIÓN A LOS CEMENTOS RESISTENTES A LOS SULFATOS Y AL AGUA DE MAR

En cuanto a las puzolanas naturales, las especificaciones son las siguientes:

- La relación  $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$ , en tantos por ciento en masa, debe ser superior a 3,5.
- La puzolana natural molida a finura Blaine, equivalente a la del cemento de referencia, y mezclada con éste en proporción cemento CemRef /puzolana (Pz) igual a 75%/25% en masa, deberá cumplir el ensayo de puzolanidad a la edad de 7 días (UNE-EN 196-5).
- La mezcla 75%/25% en masa deberá dar una resistencia a compresión, a la edad de 28 días, igual o superior al 75 % de la resistencia del cemento de referencia a la misma edad (índice de actividad resistente IAR).

### Relación $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$

La relación entre el contenido de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  es una magnitud de vital importancia, que se ha determinado como condición fundamental para la evaluación racional de los cementos con características de resistencia al ataque de los sulfatos y al agua de mar.

La relación entre los óxidos mencionados en el párrafo anterior se ha obtenido de la división del contenido de dióxido de silicio entre el resultado de la suma de los contenidos de óxidos de calcio y de magnesio, respectivamente. El producto de esta relación debe ser siempre superior al 3,5 %, y los valores de cada compuesto se obtienen por medio del análisis químico de los materiales puzolánicos elegidos como adiciones del cemento pórtland de referencia.

En la tabla 2 se ofrecen los datos referentes a la composición química de las muestras objeto de estudios, obtenidos por fluorescencia de rayos x; en la última fila se han expresado los valores calculados en base a la relación  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  para este tipo de ensayo, que son útiles para su comparación con los calculados en la tabla 3, con lo cual se ha podido determinar los posibles niveles de error.

Tabla Nº 2: Resultados de la relación  $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$  y  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , según los resultados de análisis químico por fluorescencia de rayos x.

%	Muestras de puzolanas naturales		
	SJ-7	SJ-13	SJ-20
$\text{SiO}_2$	68,30	64,49	67,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,95	13,19	12,55
$\text{CaO}$	1,15	0,873	1,54
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,56	1,40	1,46
$\text{MgO}$	1,27	2,09	1,37
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	81,81	80,29	80,76

Cuando se analiza la relación  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  en la tabla 2, se observa que las muestras empleadas superan el valor mínimo permitido por la norma ASTM C 618-89, que evalúa la calidad y aptitud de las puzolanas para su utilización en la elaboración de morteros y concretos. De esta forma, se tiene que SJ-7= 81,81%, SJ-13= 80,29% y SJ-20= 80,76%. Según los valores del  $\text{SiO}_2$ , y siguiendo con las indicaciones de dicha norma, las puzolanas de Cabo de Gata se consideran ácidas, ya que la mayor parte de ellas poseen un  $\text{SiO}_2 > 65\%$ . El carácter ácido de estos materiales les aporta marcadas propiedades puzolánicas, caracterizadas por su gran reactividad con el cemento de referencia.

En la tabla 3 se presentan los resultados del análisis químico de las puzolanas zeolíticas de Cabo de Gata, como componentes de adición principal en los cementos pòrtland con adiciones II/A-P y II/B-P, pòrtland puzolánicos IV/A y IV/B y cementos compuestos V/A, todos ellos resistentes a los sulfatos y al agua de mar. Estos análisis fueron realizados de acuerdo con las especificaciones técnicas de las normas: UNE EN 196-2:1996; UNE 80217:1991; UNE 80225:1993 EX y UNE EN 451-1:1995.

Tabla Nº 3: Resultados de la relación  $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO})$  según los resultados de análisis químico por la norma UNE 80220:2000.

%	SJ-7	SJ-13	SJ-20
<b>SiO<sub>2</sub> total</b>	67,89	64,08	66,63
<b>MgO</b>	0,79	1,61	0,96
<b>CaO total</b>	1,57	1,29	1,96
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,39	1,43	1,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,01	12,25	11,61
<b>SiO<sub>2</sub> reactiva</b>	60,18	56,36	58,91
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,04	0,05	0,03
<b>CaO reactivo</b>	1,30	0,18	1,69
<b>SiO<sub>2</sub>/(CaO + MgO)</b>	32,48	43,6	25,1

Según los datos expuestos en la tabla 3 todas las muestras analizadas cumplen con la relación  $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{MgO}) \geq 3,5 \%$ , condición exigida por la norma UNE 80220:2000, y se observa que los valores obtenidos por cada muestra superan significativamente esta cifra, considerándose puzolanas aptas para la elaboración de cementos resistentes a los sulfatos y al agua de mar.

El contenido de  $\text{SiO}_2$  reactivo de las puzolanas empleadas oscila entre el 56,36-60,18%, estos valores superan considerablemente el límite especificado en la norma (25%). Por otro lado, la proporción de CaO reactivo, para el caso de estas puzolanas, se considera insignificante, lo que convierte a las zeolitas de Cabo de Gata en materiales idóneos para la fabricación de cementos puzolánicos.

Los valores calculados para el MgO varían en el rango 0,69-1,71%, lo que evidencia que estas cifras se encuentran por debajo del límite exigido (< 5%). Estos datos permiten aseverar que estos materiales puzolánicos pueden formar parte, con garantías, del clínker de los cementos con adiciones y puzolánicos SR y MR.

Los datos obtenidos en la determinación del contenido en sulfatos ( $\text{SO}_3$ ) indican cifras entre 0,03-0,05%, si se las compara con el valor exigido por la norma UNE EN 196-2:1996 ( $\leq 4,0\%$ ), se deduce que esta proporción es prácticamente insignificante, y se

elimina el riesgo de incorporar por esta vía el  $\text{SO}_3$  en el clínker, evitándose posibles contaminaciones que acarrearían consecuencias irreversibles.

Por tanto, se concluye que las zeolitas y tobas dacíticas zeolitizadas, procedentes del yacimiento San José-Los Escullos de la región de Cabo de Gata, son materiales idóneos para la fabricación de cementos portland con adiciones y puzolánicos resistentes al los sulfatos y al agua de mar, de acuerdo a lo prescrito en esta parte de las normas españolas UNE 80303-1:2001, UNE 80303-2:2001 y UNE-EN 197-1. Sin embargo, esta aptitud debe complementarse, como se expresa a inicios del trabajo, con otras exigencias que serán tratadas en los párrafos siguientes.

#### Determinación de la reactividad puzolánica de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata.

Otra de las exigencias que debe cumplir el material empleado como puzolana en la adición del cemento pòrtland resistente a los sulfatos (SR) y al agua de mar (MR) es su aptitud como puzolana, tras ser analizado por el método químico de puzolanidad para cementos puzolánicos, a las edades de 7 y 15 días, cuyas especificaciones se recogen en la norma española UNE –EN 196-5:1996.

De acuerdo con el principio de esta norma el material puzolánico, mezclado con el cemento de referencia, cumple con el ensayo de puzolanidad cuando el punto obtenido en la gráfica está situado por debajo de la curva de concentración de saturación en óxido de calcio. En la figura 1 y en la tabla 4 se muestran los resultados del estudio de la puzolanidad, que explican el comportamiento del material puzolánico empleado frente a las exigencias que plantea la norma española para su validación en la fabricación de cementos con adiciones.

Tabla Nº 4: Resultados del ensayo químico de puzolanidad para las edades de 7 y 15 días de las puzolanas procedentes del yacimiento San José-Los Escullos.

Muestra	Tipo de roca	A 7 días		A 15 días		Valoración
		Concentración $\text{Ca(OH)}_2$ (mmol/l)	Concentración $\text{CaO}$ (mmol/l)	Concentración $\text{Ca(OH)}_2$ (mmol/l)	Concentración $\text{CaO}$ (mmol/l)	
<b>SJ-7</b>	Zeolita	49,4	5,5	64,2	3,6	Positiva
<b>SJ-13</b>	Toba Dacítica zeolitizada	49,4	9,4	63,8	3,0	Positiva
<b>SJ-20</b>	Zeolita	46,4	9,2	58,7	4,2	Positiva

La tabla 4 resume todos los datos obtenidos del ensayo de puzolanidad de las rocas zeolitizadas de Cabo de Gata, para las edades de 7 y 15 días. En ésta se ofrecen, junto al número de la muestra y el tipo de litología, los valores de las concentraciones en iones hidroxilo (en mmol/l) y los valores de concentración de óxido de calcio (en mmol/l) para cada muestra a ambas edades, y se añade, a modo de comentario, la valoración de los resultados en una última columna.

En la figura 1 se representa gráficamente las distintas muestras analizadas para las dos edades; las posiciones de los puntos expresan el grado de reactividad de cada una de dichas muestras.

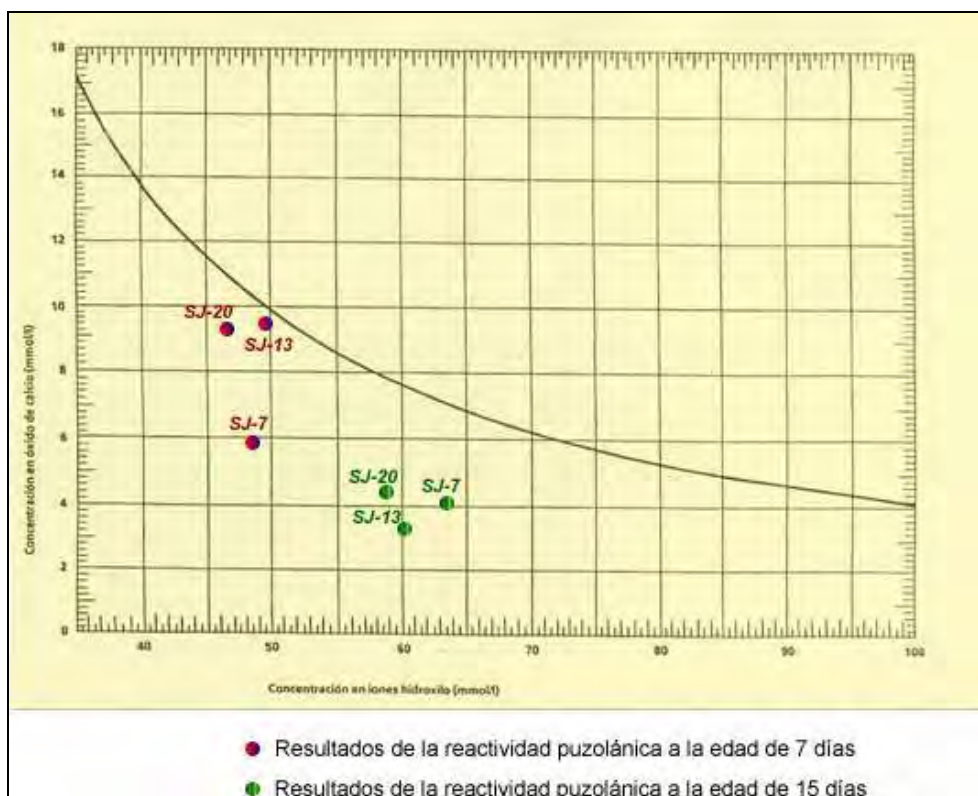


Figura N° 1. Representación gráfica de las muestras del yacimiento San José –Los Escullos, Cabo de Gata, de acuerdo a su reactividad puzolánica en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para las edades de 7 y 15 días.

Dado que las muestras analizadas, tanto a 7 como a 15 días, se encuentran ubicadas por debajo de la curva de concentración de saturación en óxido de calcio, se concluye que las mismas son aptas para formar parte como puzolanas naturales (P) en el cemento pórtland con adiciones (tipo II/A-P y II/B-P clase de resistencia 42,5 R/SR) resistentes a los sulfatos, en los cementos con adiciones (puzolánicos tipos IV/A y IV-B) resistentes a los sulfatos, así como en los cementos compuestos resistentes a los sulfatos del tipo V/A.

Ya que estos materiales son aptos para ser añadidos al cemento pórtland resistente a los sulfatos, y cumplen los mismos requisitos que los cementos resistentes al agua de mar (norma UNE 80303-2:2001), se concluye que todo cemento SR de esta norma es también MR; sin embargo, esta condición no puede aplicarse en el sentido inverso.

Dicho lo anterior, se concluye que los materiales estudiados en el presente trabajo son aptos como materiales puzolánicos para la fabricación de cementos portland con adiciones, resistentes al agua de mar MR (tipo II subtipo II/A-P y II/B-P), para la fabricación de cementos puzolánicos (tipo IV/A y IV/B) y para la elaboración de cementos compuestos (tipo V/A), en el cual se encuentre acompañando a otros materiales puzolánicos como humo de sílice (S) y ceniza volante (V).



Los ensayos realizados al cemento mezclado con las puzolanas de Cabo de Gata, de acuerdo con el método semiadiabático de Langavant, recogido en la norma UNE 80118:86, han testimoniado que a la edad de 5 días este cemento desarrolla una energía térmica inferior a los 272 J/g (65 cal/g), por lo que se considera un conglomerante de bajo calor de hidratación (BC), lo cual representa un valor añadido para estos materiales.

Se concluye que todas las muestras estudiadas poseen gran capacidad reactiva como puzolanas.

### Determinación del índice de actividad resistente (IAR)

La resistencia a compresión, determinada a partir del ensayo mecánico del prisma de mortero compactado de cemento de referencia a la edad de 28 días, fue de 52,9 MPa, siendo éste el valor comparativo que se ha empleado en el presente trabajo, y con el cual se ha efectuado el cálculo del índice de actividad resistente (IAR) de morteros preparados con una dosificación de 75% (CemRef) / 25%(Pz) en masa (ver tabla 5). En la figura 2 se presentan gráficamente los valores calculados de las resistencias mecánicas a la edad de 28 días, en relación al valor de resistencia mecánica del cemento de referencia para la misma edad.

Tabla Nº 5: resultados de los ensayos mecánicos de resistencia a compresión para la edad de 28 días

Muestra	Resistencia a Compresión a 28 días (Mpa)
SJ-7-28	51,4
SJ-13-28	44,9
SJ-20-28	47,1
CemRef-28	52,9

Tabla Nº 6: Determinación del índice de actividad resistente (IAR) de los materiales puzolánicos del yacimiento San José-Los Escullos (Cabo de Gata).

Muestra	Tipo de roca	Resistencia a la compresión a 28 días		Valoración
		MPa	IAR (%)	
SJ-7-28	Zeolita	51,4	97,2	Positiva
SJ-13-28	Toba dacítica zeolitizada	44,9	84,3	Positiva
SJ-20-28	Zeolita	47,1	89,0	Positiva
CemRef-28	Cemento de Referencia	52,9*		

(\*) Este valor corresponde al 75% del valor de resistencia normal calculado para el cemento de referencia a la edad de 28 días.

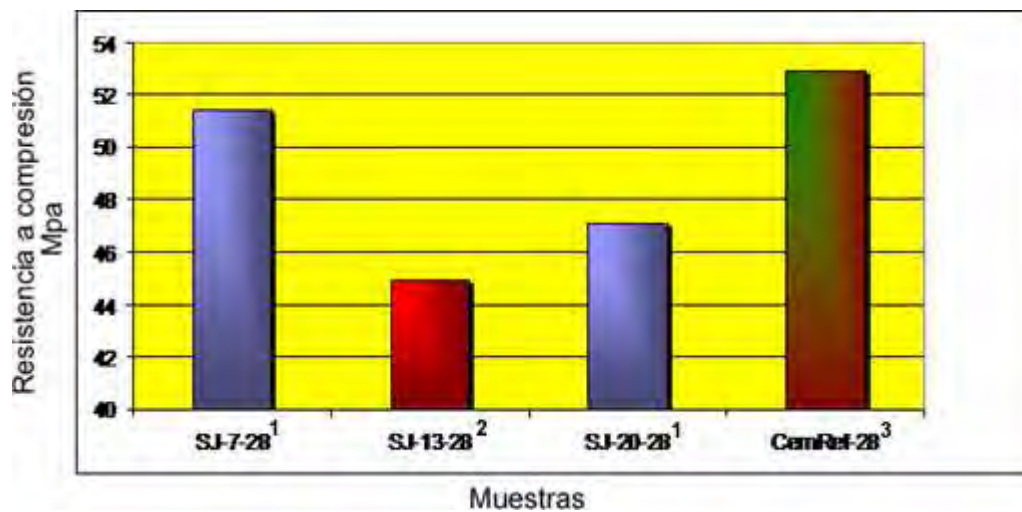


Figura N° 2: comparación de los valores de resistencia a compresión de las probetas compactadas de morteros mixtos en relación al cemento de referencia para la edad de 28 días.

SJ-7-28<sup>1</sup> y SJ-20-28<sup>1</sup>: muestras de probetas compactadas de mortero elaborado con cemento-zeolita a la edad de 28 días. SJ-13-28<sup>2</sup>: muestra de probeta compactada de mortero elaborado con cemento-toba dacítica zeolitizada a la edad de 28 días. CemRef<sup>3</sup>: muestra de probeta compactada de mortero elaborado con sólo-cemento referencia a la edad de 28 días.

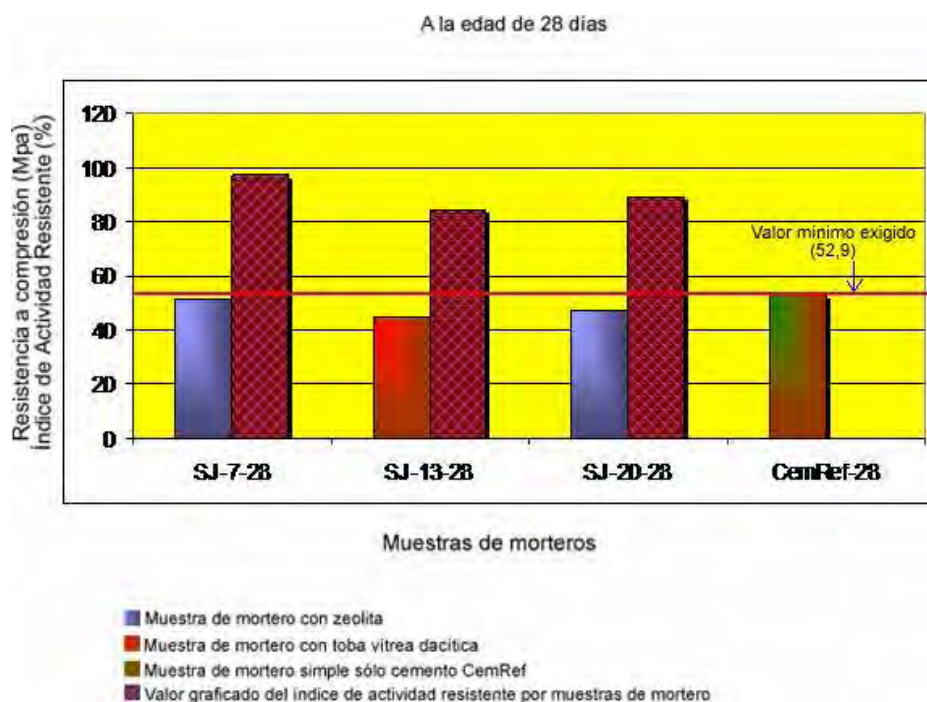


Figura N° 3: Comparación de los valores del índice de actividad resistente por muestras de morteros mixtos en relación al 75% del valor de la resistencia a compresión del cemento de referencia para la edad de 28 días.

Partiendo del valor de resistencia normal (52,9 MPa) del cemento de referencia empleado (CEM I 42,5 R/SR) a la edad de 28 días, se efectúa el cálculo del I.A.R. de cada una de las muestras de mortero involucradas, en base a la relación sus valores de resistencia mecánica a 28 días y el valor de resistencia del cemento de referencia; así, pues, los resultados se consideran positivos si, al compararlos con este valor referenciado, lo igualan o lo superan (ver figura 3 y tabla 6).

Al observar la tabla 6 se destacan, por orden de jerarquía, los siguientes valores por muestras de morteros mixtos: SJ-7-28 (97,2%), SJ-13-28 (84,3%) y SJ-20-28 (89,0%), esto significa que, dado el valor de su índice de actividad resistente (IAR), en comparación con el cemento de referencia, cumplen con esta condición.

Como conclusión, se debe expresar que las muestras analizadas y citadas en la tabla 6 cumplen satisfactoriamente los requisitos decretados en las normas UNE-EN 196-1 y en el conjunto de normas UNE 80303-1:2001- UNE 80303-2:2001.

## CONCLUSIONES

Todas las muestras analizadas poseen reactividad puzolánica que se detecta desde la edad de 7 días, sin embargo, el análisis de las mismas a la edad de 15 días ha confirmado un aumento y persistencia reactiva de estos materiales.

La reacción puzolánica de las muestras analizadas mantiene un patrón de comportamiento similar, observándose pocas variaciones en sus capacidades de neutralización del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de fijación del  $\text{CaO}$ , aportando una respuesta química favorable, y confirmando con ello su aptitud como materiales puzolánicos naturales activos.

Los materiales estudiados, dada su composición química, cumplen con las exigencias establecidas por la norma UNE: 80220:2000, en lo que respecta a sus contenidos intrínsecos de  $\text{SiO}_2$  reactivo, contenido de sulfatos y con la relación  $\text{SiO}_2/\text{CaO} + \text{MgO}$ . En el caso del contenido de  $\text{SiO}_2$  reactivo supera ampliamente el valor normalizado (25%); en el cálculo de la relación  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  los valores obtenidos por muestras superan en todos los casos el valor mínimo exigido (70% norma ASTM). En cuanto a la relación  $\text{SiO}_2/\text{CaO} + \text{MgO}$  los valores extraídos por muestras superan el 3,3%, valor que se presenta como límite inferior normalizado.

Los análisis realizados sobre el cemento empleado en estos ensayos (CEM I 42,5 R/SR) testimonian que los contenidos en  $\text{C}_3\text{A}$ , y los calculados a partir de la relación  $(\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF})$ , exigidos por las normas UNE 80303-1 y UNE 80303-2 ( $\leq 22\%$ ), están comprendidos entre dichos parámetros (18,4%), ajustándose a los propósitos de este trabajo y aportando un grado factible de confiabilidad a los ensayos.

El contenido en  $\text{SiO}_2$  de estos materiales puzolánicos supera el 65% en masa, por lo cual se consideran puzolanas ácidas; esta característica les aportan gran valor práctico ya que aseguran la reactividad puzolánica en las interfases cemento-puzolanas, condición que garantiza la formación de tobermorita con la obtención de resistencias mecánicas elevadas, así como la estabilidad física y química de morteros y estructuras.

El índice de actividad resistente de cada una de las muestras de morteros analizadas es sensiblemente alto, ya que el cálculo del I.A.R. arroja valores porcentuales que

superan con creces el valor de resistencia mecánica a compresión del cemento referente a la edad de 28 días (52,9%); por tanto, estos materiales demuestran su capacidad indiscutible para ser empleados en la fabricación de cementos puzolánicos con elevada resistencia normal a edades de 28 días, incluso superiores.

De cara al proceso industrial, podrán emplearse indistintamente en el volumen del todo uno tanto las zeolitas como las tobas dacíticas zeolitizadas, ya que la reactividad puzolánica de ambas se manifiestan de una manera similar, lo cual se expresa en los valores de resistencias mecánicas que ofrecen las muestras de morteros preparados con ambos materiales. De este modo, habrá un máximo aprovechamiento de materias primas en el yacimiento, y por consiguiente, una vida útil más prolongada del proceso de extracción.

Los ensayos demuestran la alta capacidad de estos materiales para reaccionar con el  $\text{Ca(OH)}_2$  y para fijar el  $\text{CaO}$ , con lo cual alivian al sistema de reacción cemento-puzolana de productos de reacción residuales altamente solubles, metaestables y sin propiedades cementicias, que aportan al mortero gran fragilidad por su tendencia a reaccionar con agentes destructivos externos.

El empleo de estos materiales puzolánicos, dado sus propiedades intrínsecas, puede aportar al mortero y a las estructuras un mayor grado de impermeabilidad, impidiendo el ingreso de los sulfatos a las mismas; esta propiedad podrá reforzar otros parámetros utilizados para lograr la garantía de durabilidad, tales como: relación agua-cemento, proceso de curado y la característica del cemento SR/MR empleado (generalmente con contenidos de  $\text{C}_3\text{A} < 5\%$ ). La unificación de todos estos parámetros puede asegurar al mortero endurecido contra la expansión y la figuración.

## **BIBLIOGRAFÍA**

Amorin, L, Dantas, J. y Vieira, K. 2006. Estudio comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. 10 pp.

Costafreda, J., Calvo, B. 2007. Influencia de la zeolita de Cabo de Gata, Almería, en la evolución del fraguado de morteros de cemento. XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales. Oviedo, España. pp 20.

González, M. 1991. Ataque químico al concreto. Exposición en el ciclo organizado por el ACI. Capítulo peruano sobre corrosión en estructuras de concreto. pp 17.

González, M. 2000. Requerimientos del cemento en los reglamentos de construcción. ASOCER. pp 30.

Martínez, W., Chávez, H. y Ostroumov, M. 2003. Incremento de la trabajabilidad de concreto hidráulico adicionando cenizas volcánicas en sustitución porcentual a los finos de la mezcla. pp 8.

O' Nelly, R., Hill, R. 2001. Guía para la durabilidad del hormigón. Comité ACI 201.2R. pp 59.

UNE-EN 196-1:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

UNE-EN 196-2:2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. Determinación de la  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , residuo insoluble de  $\text{HCl}$  y  $\text{KOH}$ , contenido en sulfatos y  $\text{CaO}$  reactiva.

UNE-EN 196-5:2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos.

UNE-EN 197-1:2000. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.

UNE 80217:1991. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de carbono.

UNE 80225:1993 EX. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes.

UNE 80220:2000. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación de la humedad.

UNE 80303-1:2001. Cementos con características adicionales. Parte 1: Cementos resistentes a los sulfatos.

UNE 80303-2:2001. Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar.

UNE 80305:2001. Cálculo de la composición potencial del clínker pòrtland.

Vásquez, R., Villanueva, H. 1998. Revisión del método para determinar el índice de actividad puzolánica utilizando cemento pòrtland. ASOCEM Asociación de productores de áridos. Cementos Rioja, S.A. España. pp17.